

(19) 【発行国】日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】特開平11-43618

(43) 【公開日】平成11年(1999)2月16日

(54) 【発明の名称】硬化剤組成物

(51) 【国際特許分類第6版】

C09B 35/023

C08F 4/32

299/04

C08L 67/06

[FI]

C09B 35/023

C08F 4/32

299/04

C08L 67/06

【審査請求】未請求

【請求項の数】4

【出願形態】FD

【全頁数】6

(21) 【出願番号】特願平9-213934

(22) 【出願日】平成9年(1997)7月25日

(71) 【出願人】

【識別番号】000123550

【氏名又は名称】化薬アツゾ株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区麹町2丁目14番2号

(72) 【発明者】

【氏名】石渡 秋夫

【住所又は居所】山口県小野田市港町7-6

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-43618

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) February 16 day

(54) [Title of Invention] CURING AGENT COMPOSITION

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C09B 35/023

C08F 4/32

299/04

C08L 67/06

[FI]

C09B 35/023

C08F 4/32

299/04

C08L 67/06

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 4

[Form of Application] FD

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9-213934

(22) [Application Date] 1997 (1997) July 25 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000123550

[Name] KAYAKU AKZO CORPORATION (DB 69-062-3889)

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Kojimachi 2-14-2

(72) [Inventor]

[Name] Ishiwata Akio

[Address] Yamaguchi Prefecture Onoda City Minato-ch

o 7-6

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

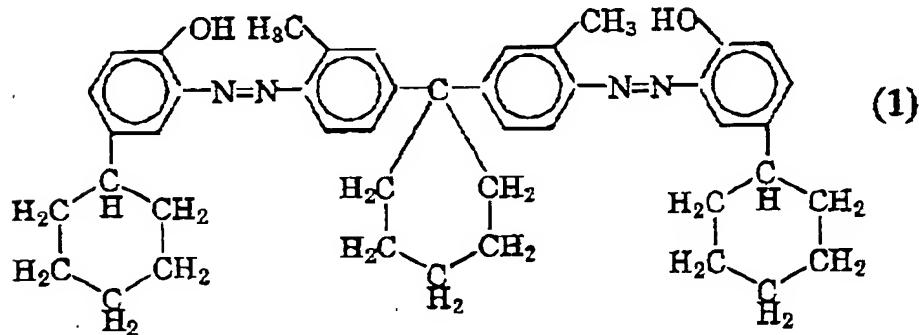
【課題】不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂等の硬化成形の際、硬化剤の樹脂への分散状態を容易に確認でき、かつ経時的に安定な着色硬化剤組成物を開発すること。

【解決手段】有機過酸化物と特定の染料を含有する着色硬化剤組成物を調製し、これを使用することにより樹脂への硬化剤組成物の分散状態が容易に目視で判別出来る、この着色硬化剤組成物は貯蔵安定性が優れており、樹脂への硬化剤の分散状態が目視で容易に判別できるため優れた硬化成形物を得ることが出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】有機過酸化物と下記式(1)で示される染料を含有することを特徴とする着色硬化剤組成物。

【化1】



【請求項 2】染料の含有量が0.1～10重量%である請求項1に記載の着色硬化剤組成物。

【請求項 3】請求項1または請求項2記載の着色硬化剤組成物を用いることを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂の硬化方法。

【請求項 4】請求項3記載の硬化方法で得られる不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂の硬化物。

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] Case of unsaturated polyester resin and vinyl ester resin or other hardening formation, be able to verify the dispersed state to resin of curing agent easily, at same time stability develop coloration curing agent composition in timewise.

[Means of Solution] It can manufacture coloration curing agent composition which contains organic peroxide and the specific dye, it can distinguish dispersed state of curing agent composition to the resin easily with visual by using this. Because as for this coloration curing agent composition shelf life is superior, dispersed state of curing agent to resin is visual and it can distinguish easily, the cured molding which is superior can be acquired.

[Claim(s)]

[Claim 1] Coloration curing agent composition which designates that dye which is shown with organic peroxide and below-mentioned Formula (1) is contained as feature.

[Chemical Formula 1]

[Claim 2] Coloration curing agent composition which is stated in Claim 1 where content of the dye is 0.1 to 10 weight%.

[Claim 3] Curing method of unsaturated polyester resin or vinyl ester resin which designates that the coloration curing agent composition which is stated in Claim 1 or Claim 2 is used as feature.

[Claim 4] Cured product of unsaturated polyester resin or vinyl ester resin which is acquired with curing method which is stated in Claim 3.

## 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は硬化剤組成物に関する。更に詳しくは、不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂等の硬化性樹脂の硬化に使用される特定の成分を含有する着色硬化剤組成物に関する。

## [0002]

【従来の技術】硬化性樹脂、とりわけ不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂は、安価で且つ数々の優れた特性を有しているため、自動車部品、電気部品、住設機器、住設資材淨化槽等の成形物を製造するのに広く使用されている。

## [0003] 不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂は、通常粘稠な液体でそのままでは成形加工ができない。有機過酸化物を硬化剤として使用し硬化させることにより実用上充分な硬度他の物理的特性が得られる。

## [0004] 有機過酸化物は、一般に液状、粉状またはペースト状の形状をしており、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂を硬化させるための硬化剤として多用されている。

## [0005] 不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂等の硬化性樹脂の硬化プロセスは、通常硬化温度により2種類に大別される。硬化剤も、通常それに使用されている有機過酸化物の種類によって、室温硬化型硬化剤と加熱硬化型硬化剤に大別される。

## [0006] 室温で硬化成形しようとする場合は室温硬化型硬化剤が使用され、温度コントロールはせず、硬化速度の調節は、通常硬化促進剤として添加されるナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルトやジメチルアニリン等の添加量を加減することにより行われる。加熱して硬化成形しようとする場合は加熱硬化型硬化剤が使用され、モールド中に注入された不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂と加熱硬化型硬化剤を混合し電熱炉で加熱処理することにより成形される。

## [0007]

【発明が解決しようとする課題】不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂を硬化剤と混合する場合、それらが無色～淡

## [Description of the Invention]

## [0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards curing agent composition. Furthermore details regard coloration curing agent composition which contains the specific component which is used for hardening unsaturated polyester resin and vinyl ester resin or other curable resin.

## [0002]

[Prior Art] Curable resin, especially unsaturated polyester resin and vinyl ester resin, because and many it has possessed characteristic which is superior with inexpensive, are widely used in order to produce automotive part, electrical component, residential construction equipment and the residence facilities material cleaning tank or other molded article.

[0003] normal consistency molding and fabrication cannot do unsaturated polyester resin and vinyl ester resin, that way with the liquid, you use and organic peroxide as curing agent in regard to utility the satisfactory hardness other physical characteristic is acquired by hardening.

[0004] Organic peroxide, liquid state, has done powder or paste shape generally, is used as curing agent in order to harden unsaturated polyester resin and the vinyl ester resin.

[0005] Curing process of unsaturated polyester resin and vinyl ester resin or other curable resin is roughly classified to the 2 kinds by cure temperature usually. Also curing agent, is roughly classified to room temperature curing type curing agent and thermosetting type curing agent by the types of organic peroxide which usually is used for that,

[0006] When it tries it will harden to form with room temperature and room temperature curing type curing agent is used, temperature control does not do, adjustment of curing rate is done the usually by allowing cobalt naphthenate, cobalt octenoate and dimethyl aniline or other addition quantity which as the curing promoter are added. Heating, when it tries it will harden and to form it mixes unsaturated polyester resin and vinyl ester resin and thermosetting type curing agent to which thermosetting type curing agent was used, was filled in the mold and it forms by heat treatment doing with electric heating furnace.

## [0007]

[Problems to be Solved by the Invention] When unsaturated polyester resin and vinyl ester resin are mixed

黄色透明液体であるため均一に混合されたかどうかの確認が困難であった。樹脂と硬化剤を均一に混合しないまま硬化が始まると、硬化ムラが発生し、クラックや白化現象のような外観不良の原因となる。これらの樹脂と硬化剤が均一に混合したかどうかの確認を容易に行える方法として、例えば特公昭32-3387記載の方法がある。即ち、硬化剤に着色剤を添加して硬化剤に色を着け、樹脂と硬化剤が均一に混合したかどうかを目視で確認する提案である。この方法において、樹脂にこの着色剤を添加した硬化剤組成物を添加した場合の着色力は十分であるが、着色剤として無機顔料を使用しているのでこの硬化剤組成物は貯蔵安定性が悪く、特に夏期高温時において活性酸素量が著しく低下し、硬化能力の低下が生じるという欠点があった。また、特公昭47-1112で油溶性染料の添加による硬化剤の着色が提案されている。この場合、夏期における硬化能力の低下や染料の退色等の問題点は改良されているが、該公報に記載の油溶性染料はいずれも着色力が弱く、樹脂を着色させるには不十分であるため、目視による均一混合の確認は十分にその目的を達しない。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明者は、不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂等の硬化性樹脂の硬化に供される硬化剤の着色剤に關し鋭意研究した結果、下記式(1)で示される染料を用いて硬化剤を着色することより、硬化剤が樹脂へ均一に分散したかどうかが容易に確認でき、且つ貯蔵安定性の優れた着色硬化剤組成物が得られることを見い出し本発明に至った。

[0009]

with curing agent, because those are colorless to pale yellow transparent liquid, verification whether or not it was mixed to uniform, was difficult. When resin and curing agent are mixed to uniform and past hardening starts, uneven cure occurs, becomes cause of poor external appearance like the crack and whitening phenomenon. There is a method which is stated in for example Japan Examined Patent Publication Sho 32-3387 as method which can verify easily whether or not these resin and curing agent mixed to the uniform of. Namely, adding colorant to curing agent, it is a proposition which you verify with visual whether or not arrive to curing agent, resin and curing agent mixed color to uniform. Regarding to this method, dye uptake when it adds curing agent composition which add this colorant to resin is fully, but because inorganic pigment is used as the colorant this curing agent composition shelf life is bad, amount of active oxygen decreases considerably in time of especially summer high temperature, there was a deficiency that decrease of hardening capacity occurs. In addition, coloration of curing agent with addition of solvent dye with Japan Examined Patent Publication Sho 47-1112 is proposed. In this case, fading or other problem of decrease and dye of hardening capacity in summer is improved, but solvent dye which is stated in the said disclosure in each case dye uptake is weak, colors resin because it is insufficient, verification of uniform mixing with visual object does not reach to fully.

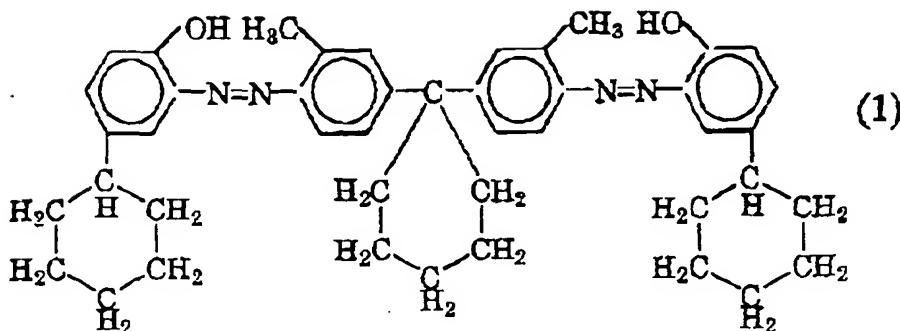
[0008]

[Means to Solve the Problems] Whether or not in regard to colorant of curing agent which is offered to hardening unsaturated polyester resin and vinyl ester resin or other curable resin from fact that curing agent is colored result of diligent research, making use of dye which is shown with below-mentioned Formula (1), curing agent dispersed this inventor, to the uniform to resin, be able to verify easily, discovering fact that coloration curing agent composition where and shelf life are superior is acquired, it reached to this invention.

[0009]

〔化2〕

### [Chemical Formula 2]



【0010】即ち本発明は

(1) 有機過酸化物と下記式(1)で示される塗料を含有することを特徴とする着色硬化剤組成物

[0010] Namely as for this invention

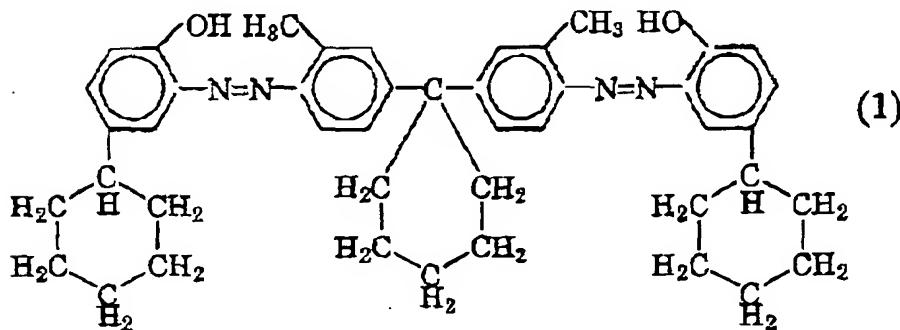
(1) Designates that dye which is shown with organic peroxide and the below-mentioned Formula (1) is contained as feature coloration curing agent composition which

[8911]

〔付3〕

[0011]

### [Chemical Formula 3]



(2) 染料の含有量が0.1~10重量%である(1)に記載の着色硬化剤組成物

(2) Is stated in (1) where content of dye is 0.1 to 10 weight% the coloration curing agent composition which

(3) (1) または (2) 記載の着色硬化剤組成物を用いることを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂の硬化方法

(3) Designates that coloration curing agent composition which is stated in (1) or (2) is used as feature curing method of unsaturated polyester resin or vinyl ester resin which

(4) (3) 紀述の硬化方法で得られる不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂の硬化物

(4) (3) Is acquired with curing method which is stated cured product of unsaturated polyester resin or the vinyl ester resin which

に関する。

It regards.

[0012]

[0012]

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明で使用される式(1)で示される染料は、主にインク用染料として工業的に市販されているものでカラーラインデックスコンステイチューションナンバー21230として知られているもの

[Embodiment of Invention] This invention is explained in detail below. dye which is shown with Formula (1) which is used with this invention, mainly, being something which is marketed in industrially as dye for

である。この染料を硬化剤に加える場合、粉末のままでも使用できるが、例えばキシレン、トルエン等の芳香族溶剤類等の溶剤に溶解希釈した溶液として使用することも可能である。

【0013】本発明の着色硬化剤組成物に使用可能な有機過酸化物としては、室温硬化型硬化剤の具体例としてメチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類の他、クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられ、加熱硬化型硬化剤の具体例としてはクメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド類やベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ビス-3, 3, 5-トリメチルヘキサンイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサンエートやt-ブチルパーオキシベンゾエートなどのアルキルパーエステル類、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートやt-ブチルパーオキシソプロピルカーボネートなどのパーカーボネート類の他、1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンや1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサンなどのパーオキシケータル類が挙げられる。これらの有機過酸化物は、本発明の着色硬化剤組成物中に1種または2種以上混合して使用することができる。本発明の着色硬化剤組成物は、有機過酸化物90~99.1重量%、染料0.1~10重量%をそれぞれ含有する。

【0014】本発明の着色硬化剤組成物には、必要に応じてジメチルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル類やジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート等のアジピン酸エステル類、キシレン、トルエン等の芳香族溶剤類等を組成物の安定性や硬化性能を損なわない限り、任意の割合で配合できる。通常溶剤の使用量は、硬化剤100重量部に対し1~900重量部の範囲である。

【0015】また本発明の硬化剤組成物には、その貯蔵安定性や硬化性能を損なわない限り、無水硅酸の微粉末、タルク、炭酸カルシウム等の無機充填剤が使用可能であり、これら無機充填剤は脂肪酸、シラン系カップリング剤等で表面処理されたものであっても良い。通常これら無機充填剤の使用量は、硬化剤100重量部に対し1~100重量部の範囲である。これら無機充填剤は、本発明の硬化剤組成物に1種または2種以上を添加混合して使用することができ、これらを本発明の着色硬化剤組成物に配合することにより、粘稠液体やペースト状の組成物を提供できる。

ink is something which is known as color index コンス T. jp8-しょん number 21230. When this dye is added to curing agent, you can use even with while it is a powder, but, as solution which in for example xylene and toluene or other aromatic solvent or other solvent it melts dilutes also it is possible to use.

【0013】 You can list other than and cumene hydroperoxide etc methyl ethyl ketone peroxide, methyl isobutyl ketone peroxide, the cyclohexanone peroxide and acetylacetone peroxide or other ketone peroxide as useable organic peroxide, as embodiment of room temperature curing type curing agent in the coloration curing agent composition of this invention, cumene hydroperoxide, t-butyl hydroperoxide or other hydroperoxide and benzoyl peroxide, the lauroyl peroxide and bis-3,3,5-trimethyl hexanoyl peroxide or other diacyl peroxide, other than t-butyl peroxy 2-ethyl hexanoate and t-butyl peroxybenzoate or other alkyl perester, the bis(4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate and t-butyl peroxy isopropyl carbonate or other percarbonate, you can list 1,1-di-t-butyl peroxy-3,3,5-trimethylcyclohexane and the 1,1-di-t-butyl peroxy cyclohexane or other peroxy ketals as embodiment of thermosetting type curing agent. one, two or more kinds mixing in coloration curing agent composition of this invention, you can use these organic peroxide. Coloration curing agent composition of this invention, contains organic peroxide 90 to 99.1 wt% and dye 0.1 to 10 weight% respectively.

【0014】 If, according to need dimethyl phthalate, diocetyl phthalate or other phthalic acid esters and diocetyl adipate, diisodecyl adipate or other adipic acid esters, xylene and the toluene or other aromatic solvent etc stability and curing performance of composition are not impaired in the coloration curing agent composition of this invention, can be combined at optional ratio. usually amount used of solvent is range of 1 to 900 parts by weight vis-a-vis curing agent 100 parts by weight.

【0015】 In addition if, shelflife and curing performance are not impaired in curing agent composition of this invention, fine powder of anhydrous silicic acid, talc and calcium carbonate or other inorganic filler are the useable, these inorganic filler are good being something which with such as aliphatic acid the surface treatment is done and silane coupling agent. usually amount used of these inorganic filler is range of 1 to 100 parts by weight vis-a-vis curing agent 100 parts by weight. It can offer composition of viscous liquid and paste by as for these inorganic filler, adding and mixing doing one, two or more kinds in curing agent composition of this invention, it can using these to coloration curing agent composition of this invention combines.

【0016】本発明の着色硬化剤組成物は、前記した各成分を混含することにより製造される。即ち、有機過酸化物に染料を添加し攪拌すれば良いが、無機充填剤を使用し、粘稠液体やペーストの形状で製造する場合にはディゾルバー等の高速分散機やプランタリミキサー等の混練り機の使用が好ましい。通常は、各成分を混合し0～40℃の範囲で5～60分攪拌することにより行なわれる。バンバーミキサー等の密閉式混合機は安全性の面から好ましくない。

[0016] Coloration curing agent composition of this invention is produced before by mixing each component which was inscribed. Namely, if it adds dye to organic peroxide and agitates it is good, but the inorganic filler is used, when it produces with shape of viscous liquid and the paste, use of dissolver or other high speed dispersing machine and planetary mixer or other mixer is desirable. usually, it mixes each component and it is done 5 to 60 min by agitating in range of 0 to 40 °C. Banbury mixer and kneader or other closed type mixer are not desirable from aspect of the safety.

【0017】本発明の着色硬化剤組成物は、種々の硬化性樹脂の硬化に使用可能であるが、好ましい硬化性樹脂は不飽和ポリエスチル樹脂及びビニル樹脂である。このうち不飽和ポリエスチル樹脂は、不飽和二塩基酸を1成分として使用し、必要により飽和二塩基酸を併用してグリコール類と加熱脱水縮合させて得られた反応物をステレン等のビニル系单量体で希釈したものである。

[0017] Coloration curing agent composition of this invention is usable in hardening various curable resin, but desirable curable resin is unsaturated polyester resin and vinyl resin. It is something which dilutes reaction product to which unsaturated polyester resin among these uses unsaturated dibasic acid as 1 component, jointly using saturated dibasic acid in accordance with necessary, glycols and thermal dehydration condensing, acquires with the styrene or other vinyl monomer.

【0018】またビニルエスチル樹脂は、ポリエポキシドと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和一塩基酸の当量反応物をステレン等のビニル系单量体で希釈したものである。

[0018] In addition vinyl ester resin is something which dilutes equivalent reaction product of the polyepoxide and  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated monobasic acid with styrene or other vinyl monomer.

【0019】硬化される樹脂としては、不飽和ポリエスチル樹脂、ビニルエスチル樹脂の混合物であっても良い。

[0019] It is good being a blend of unsaturated polyester resin and vinyl ester resin as resin which is hardened.

【0020】次に本発明の着色硬化剤組成物を用いて不飽和ポリエスチル樹脂またはビニルエスチル樹脂を硬化させる方法を説明する。

[0020] Next method which hardens unsaturated polyester resin or vinyl ester resin making use of the coloration curing agent composition of this invention is explained.

【0021】まず室温硬化方法につき述べる。この場合、不飽和ポリエスチル樹脂やビニルエスチル樹脂100重量部に本発明の着色硬化剤組成物0.5～3重量部を添加し、均一な着色混合物が得られるまでかき混ぜる。これに必要に応じ通常の樹脂硬化の際使用される充填剤、例えばガラス纖維等を入れることも可能である。ガラス纖維を使用する場合の通常の使用量は、樹脂100重量部に対し1～100重量部である。また、樹脂の硬化に通常使用されるその他の充填剤も通常の方法、使用量で使用できる。こうして得られた混合物を型枠に流し込むか、または吹き付ける等の方法により成形し、室温硬化型の有機過酸化物を含有する硬化剤では外気温にもよるが30分～3時間程度静置する。樹脂の硬屢が発現されているのを確認し、型枠から取り出し、成形品をさらに一昼夜程度放置し最終製品を得る。

[0021] First you express concerning room temperature curing method. In this case, until coloration curing agent composition 0.5 to 3 parts by weight of this invention is added to the unsaturated polyester resin and vinyl ester resin 100 parts by weight, uniform coloration blend is acquired, you stir. According to need for this case of conventional resin curing also it is possible to insert filler and for example glass fiber etc which are used. conventional amount used when glass fiber is used is 1 to 100 parts by weight vis-a-vis resin 100 parts by weight. In addition, other filler which are usually used for hardening the resin conventional method. You can use with amount used. In this way, it pours in blend which is acquired to mold frame, or it forms with or other method which is blown, with curing agent which contains the organic peroxide of room temperature curing type it depends on also external air temperature, but 30 min to 3 hours extent standing it does. You verify that hardness of resin is revealed, remove from the mold frame, furthermore whole day and night extent leave molded

【0022】この硬化方法においては、本発明の着色硬化剤組成物に加えて硬化促進剤も使用可能である。使用しうる硬化促進剤の具体例としては、ナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルト等で代表される金属石けん類やジメチルアニリン等の第3級アミン類が挙げられる。その添加量は、通常樹脂100重量部に対し6%コバルト金属含有に換算して0.05重量部～2重量部の範囲である。

【0023】次に加熱硬化方法について述べる。この場合、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂100重量部に本発明の着色硬化剤組成物0.5～3重量部及び必要に応じて使用される充填剤を添加、0～40°Cで混合し、この混合物を成形用型に流し込み60°C～150°Cに加熱し、樹脂を完全硬化させる。成形温度が60°C未満の場合には硬化に長時間を要するため生産性が悪化し、成形温度が150°Cを越えると成形物に焼けやふくれ等の外観不良をきたす場合がある。このような加熱硬化方法において室温硬化の場合と同様、硬化促進剤を併用することもできる。また、必要に応じ硬化禁止剤を使用して、硬化速度の調節を行うことも可能である。使用しうる硬化促進剤の具体例としては、ナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルト等で代表される金属石けん類やジメチルアニリン等の3級アミン類が挙げられる。その添加量は通常、樹脂100重量部に対し6%コバルト金属含有に換算して0.05重量部～2重量部の範囲である。また使用しうる硬化禁止剤の具体例としては、ハイドロキノン、1,4-ベンゾキノン、4-t-ブチルカテコール等が挙げられ、その使用量は、樹脂100重量部に対し0.05～2重量部の範囲である。

#### 【0024】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例によって限定されるものではない。

#### 【0025】実施例1～4

表1記載の割合で各成分（表において数値は重量部を示す）を均一になるまでリボンミキサーを用いて20°C、30分間混合し、本発明の着色硬化剤組成物を得た。ただし実施例2はプランタリーミキサーを用いて前記同様混合しペースト状組成物を得た。ここでメチルエチルケトンバーオキサイド（以下M E K P Oと略す。このものの活性酸素量10.25%）、シクロヘキサンバーオキサイド（以下C Y H P Oと略す。このものの

article and obtain final product.

[0022] Regarding this curing method, also curing promoter is usable in addition to thecoloration curing agent composition of this invention. metal soap and dimethyl aniline or other tertiary amine which are represented with cobalt naphthenate and the cobalt octenoate etc as embodiment of curing promoter which it can use, are listed. addition quantity converting to 6% cobalt metal-containing vis-a-vis resin 100 parts by weight usually, is range of 0.05 parts by weight to 2 parts by weight.

[0023] Next you express concerning thermosetting method. In this case, coloration curing agent composition 0.5 to 3 parts by weight and according to need of this invention it addsthe filler which is used in unsaturated polyester resin, and vinyl ester resin 100 parts by weight mixes with the 0 to 40 °C, heats this blend to casting 60 °C to 150 °C in mold, fully curing does the resin. When molding temperature is under 60 °C, in order to require lengthy inhardening, when productivity deteriorates, molding temperature exceeds 150 °C, there are times when burning and blister or other poor external appearance are caused to themolded article. Regarding to this kind of thermosetting method, similarity to case of room temperature curing, it is possible also to jointly use curing promoter. In addition, using hardening blocking agent according to need, also it ispossible to adjust curing rate. metal soap and dimethyl aniline or other tertiary amine which are represented with cobalt naphthenate and the cobalt octenoate etc as embodiment of curing promoter which it can use, are listed. addition quantity usually converting to 6% cobalt metal-containing vis-a-vis resin 100 parts by weight, isrange of 0.05 parts by weight to 2 parts by weight. In addition you can list hydroquinone, 1,4-benzoquinone and 4-t-butyl catechol etc as the embodiment of hardening blocking agent which it can use, amount used is range of the 0.05 to 2 parts by weight vis-a-vis resin 100 parts by weight.

#### 【0024】

[Working Example(s)] This invention furthermore is explained concretely with below Working Example, but this invention it is not something which is limited by these Working Example.

#### 【0025】Working Example 1 to 4

Until at ratio which is stated in Table 1 each component (numerical value shows parts by weight in chart.) it becomes uniform 20 °C and 30 min it mixed making use of the ribbon mixer, acquired coloration curing agent composition of this invention. However description above it mixed Working Example 2 in same way makinguse of planetary mixer and acquired

活性酸素量 8.25%）、アセチルアセトンバーオキサイド（以下AAPOと略す、このものの活性酸素量4.00%）及びクメンハイドロバーオキサイド（以下CHPOと略す、このものの活性酸素量8.40%）はそれぞれ化成アクゾ（株）製カヤメックA、シクロノックス、トリゴノックス40及びカヤクメンHを使用した。ここで活性酸素量とは、次の式で定義される値をいう。

paste composition, methylethyl ketone peroxide (MEKPO below you abbreviate. This amount of active oxygen 10.25 % of ), cyclohexanone peroxide (CYHPO below you abbreviate. This amount of active oxygen 8.25 % of ), acetylacetone peroxide (AAPO below you abbreviate. This amount of active oxygen 4.00 % of ) and curnene hydroperoxide (CHP O below you abbreviate. This amount of active oxygen 8.40 % of ) the respective Kayaku Akzo Corporation (DB 69-062-3889) make Kayamec A, cyclo knock 3, used Trigono 40 and the Torreya nucifera Sieb. et Zucc. curnene H here. amount of active oxygen is value which is defined with next formula here.

$$\text{活性酸素量 (\%)} = \{ (\text{過酸化結合の数} \times 16) \div \text{分子量} \} \times \text{純度 (\%)}$$

表1で、O-129は式(1)で示される化合物であり、オリエント化学（株）の製品の商品名オイルエロー129である。無機充填剤として使用したアエロジル200は日本アエロジル（株）の無水珪酸、DOPはジオクチルフタレートの略で、市販の可塑剤である。またO-129溶液は、オイルエロー129をキシレンに10重量%溶解させた染料溶液である。

$$\text{Amount of active oxygen (\%)} = \{ (\text{Several X 16 of peroxidized bond}) \div \text{molecular weight} \} \times \text{purity (\%)}$$

With Table 1, O-129 is compound which is shown with Formula (1), is tradename oil yellow 129 of product of Orient Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-7216) Ltd. As for Aerosil 200 which you use as inorganic filler anhydrous silicic acid of Nippon Aerosil Co. Ltd. (DB 69-070-2188), as for DOP with abbreviation of diethyl phthalate, it is a commercial plasticizer. In addition O-129 solution oil yellow 129 10 weight % is melted is dye solution which in xylene.

[0026]

【表1】

表 1

○組成及び組成比

実施例4	実施例1	実施例2	実施例3	Working Example 1	Working Example 2	Working Example 3	Working Example 4
MEKPO	99.5			MEKPO	99.5		
CYHPO		85		CYHPO		85	
AAPO			70	AAPO			70
CHPO				CHPO			85
85							
O-129	0.5	2		O-129	0.5	2	
O-129溶液			10	O-129 solution			10 15
15							
アエロジル200		13		Aerosil 200		13	
DOP			20	DOP			20

○得られた着色硬化剤組成物の性状

形 状	液 状	ペースト状	液 状	Geometry	liquid	paste	liquid
-----	-----	-------	-----	----------	--------	-------	--------

液 状	liquid
活性酸素量 (%) 10.20 7.14	Amount of active oxygen (%) 10.20 6.97 2.80 7.14

## 【0027】実施例5～8

実施例1～4で得られた本発明の着色硬化剤組成物の貯蔵安定性の試験結果を表2に載せた。試験方法を次に記す。即ち、得られた各組成物100gをポリエチレン製容器に秤取り、50°C恒温水槽及び20°C恒温槽にそれぞれ7日間及び1年間保管し、純度の保持率、外観異常（退色・ふくれ・にごり・不溶解分の有無）を測定した。所定期間経過後も退色、にごりおよび不溶解分（沈殿物）が無く、この大きさの容器でふくれが5cc以下が好ましい。

## 【0028】

## 【表2】

表 2

## ○ 50°C／7日後の着色硬化剤組成物の状態

実施例8	実施例5	実施例6	実施例7	Working Example 5	Working Example 6	Working Example 7	Working Example 8
	実施例1	実施例2	実施例3	Working Example 1	Working Example 2	Working Example 3	Working Example 4
組成物の種類							of composition
実施例4							
活性酸素量							Amount of active oxygen
の保持率 (%)	98.7	99.0	98.5	Retention (%)	98.7	99.0	98.5 99.1
99.1							
外観異常の有無							Presence or absence of external appearance fault
退色 無し	無し	無し	無し	Fading none	none	none	none
ふくれ (cc) 0	0	0	0	Blister (cc)	0	0	0
にごり 無し	無し	無し	無し	り ne	none	none	none
不溶解分 無し	無し	無し	無し	Insoluble fraction one	none	none	none

## ○ 20°C／1カ年の着色硬化剤組成物の状態

## 活性酸素量

liquid	Amount of active oxygen (%) 10.20 6.97 2.80
7.14	7.14

## [0027] Working Example 5 to 8

Test result of shelflife of coloration curing agent composition of this invention which is acquired with Working Example 1 to 4 was placed in Table 2. test method is inscribed next. Namely, each composition 100g which is acquired in polyethylene container there respective 7 day and between 1 year was kept in balance taking the 50 °C constant temperature water tank and 20 °C constant temperature tank, retention rate of purity, external appearance fault (In fading \* blister \* ) presence or absence of \* insoluble fraction) was measured. After specified time passage there is not fading, \* or a insoluble fraction (precipitate), blister the 5 cc or less is desirable with container of this size.

## [0028]

## [Table 2]

Table 2

## State of coloration curing agent composition after circ. 5 0°C/7 day

Working Example 5	Working Example 6	Working Example 7	Working Example 8
Working Example 1	Working Example 2	Working Example 3	Working Example 4
of composition			
Amount of active oxygen			
Retention (%)	98.7	99.0	98.5 99.1
Presence or absence of external appearance fault			
Fading none	none	none	none
Blister (cc)	0	0	0
り ne	none	none	none
Insoluble fraction one	none	none	none
State of coloration curing agent composition of circ. 20 °C/1 mosquito year			
Amount of active oxygen			

の保持率 (%)	98.0	98.5	97.0	Retention (%)	98.0	98.5	97.0	98.4
	98.4							

## 外観異常の有無

退色 無し	無し	無し	無し	Fading none	none	none	none
ふくれ (cc) 0	3	2	1	Blister (cc)	3	2	1
にごり 無し	無し	無し	無し	W ne	none	none	none
不溶解分 無し	無し	無し	無し	Insoluble fraction none	none	none	none

## [0029] 実施例 9 ~ 16

実施例 1 ~ 4 で得られた本発明の着色硬化剤組成物を用いて不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂を硬化させた。即ち、まず樹脂 100 重量部に市販の 6% ナフテン酸コバルトを 0.5 重量部添加し、次いで実施例 1 ~ 4 で得られた本発明の着色硬化剤組成物を 1 重量部添加し、樹脂に均一に分散されるまで混合した。硬化温度は 20 °C、80 °C とした。硬化特性は JIS-K-6901 に準拠してゲル化時間（以下 GT と略す）、硬化時間（以下 CT と略す）、最高発熱温度（以下 PET と略す）を測定した。不飽和ポリエステル樹脂としてはイソ系樹脂を使用した。硬化促進剤の 6% ナフテン酸コバルトは、和光純薬工業（株）製試薬一級を使用した。また、チョップドストランド #450、8 プライ、ガラス含有量 50% で積層板を作成し、目視により、硬化 1 日後の成形物のクラック及び白化現象の有無を確認した。実施例 9 ~ 12 は不飽和ポリエステル樹脂を、実施例 13 ~ 16 はビニルエステル樹脂をそれぞれ使用し、実施例 9 ~ 11 及び実施例 13 ~ 15 は、樹脂と硬化剤等の混合を 20 °C で 1 分間行なった直後からの時間を測定し GT 及び CT を得た。硬化温度は 20 °C を保持した。実施例 12 及び実施例 16 では、樹脂と硬化剤等の混合を 20 °C で 1 分間行ない、これを型に流し込み、80 °C に保ったオイルバスに入れた直後からの時間を測定し GT 及び CT を得た。なお樹脂と着色硬化剤組成物の混合状態を目視で確認し、完全に均一になった状態で次の硬化試験を行った。

## Presence or absence of external appearance fault


## [0029] Working Example 9 to 16

Unsaturated polyester resin or vinyl ester resin was hardened making use of coloration curing agent composition of this invention which is acquired with Working Example 1 to 4. Namely, until 0.5 parts by weight it adds commercial 6% cobalt naphthenate first in resin 100 parts by weight, the 1 part by weight it adds coloration curing agent composition of this invention which is acquired nextwith Working Example 1 to 4, is dispersed to uniform to resin it mixed. cure temperature made 20 °C and 80 °C, curing characteristic conforming to JIS - K - 6901, gelling time (GT below you abbreviate. ), curing time (CT below you abbreviate. ), measured maximum heat emission temperature (PET below you abbreviate. ). iso resin was used as unsaturated polyester resin. 6% cobalt naphthenate of curing promoter used Wako Pure Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-8875) make reagent primary. In addition, laminated board was drawn up with chopped strand #450, 8 ply and the glass content 50%, crack of molded article after hard Chemical Formula 1 day and presence or absence of the whitening phenomenon were verified by visual. As for Working Example 9 to 12 unsaturated polyester resin, as for Working Example 13 to 16 vinyl ester resin was used respectively, Working Example 9 to 11 and Working Example 13 to 15 resin and curing agent or other mixture the 1 minute immediately after doing with 20 °C and from, measured time acquired GT and CT. cure temperature kept 20 °C. With Working Example 12 and Working Example 16, resin and curing agent or other mixture 1 minute were done with 20 °C, this immediately after inserting in the oil bath which at type is maintained at casting and 80 °C from time was measured and GT and CT were acquired. Furthermore mixed state of resin and coloration curing agent composition was verified with visual, following hardening test was done with the state which had become completely uniform.

[0030]

[表3]

表 3

実施例 12	実施例 9	実施例 10	実施例 11	Working Example 9		Working Example 10		Working Example 11		Working Example 12	
	実施例 4	実施例 1	実施例 2	実施例 3	Types	Working Example 1	Working Example 2	Working Example 3	Working Example 4 of composition	Working Example 5	Working Example 6
GT (分) 5	16	35	40	GT (分)	16	35	40	5			
CT (分) 12	45	75	120	CT (分)	45	75	120	12			
PET (°C) 155	120	83	60	PET (°C)	120	83	60	155			
クラックの有無 無し	無し	無し	無し	Presence or absence none of crack	none	none	none	none			
白化の有無 無し	無し	無し	無し	Presence or absence none of whitening	none	none	none	no			

[0031]

[表4]

表 4

実施例 16	実施例 13	実施例 14	実施例 15	Working Example 13		Working Example 14		Working Example 15		Working Example 16	
	実施例 4	実施例 1	実施例 2	実施例 3	Types	Working Example 1	Working Example 2	Working Example 3	Working Example 4 of composition	Working Example 5	Working Example 6
GT (分) 3	40	17	120	GT (分)	40	17	120	3			
CT (分) 8	85	30	300	CT (分)	85	30	300	8			
PET (°C) 162	120	100	60	PET (°C)	120	100	60	162			
クラックの有無 無し	無し	無し	無し	Presence or absence none of crack	none	none	none	none			
白化の有無 無し	無し	無し	無し	Presence or absence none of whitening	none	none	none	no			

[0032] 表2、3、4、における結果から本発明の着色硬化剤組成物は、非常に貯蔵安定性が良く、かつ硬化特性も優れています。樹脂と硬化剤の不均一混合に起因するクラックや白化現象のない硬化成形物を与える。

[0030]

[Table 3]

Table 3

実施例 12	実施例 9	実施例 10	実施例 11	Working Example 9	Working Example 10	Working Example 11	Working Example 12
組成物の種類 実施例 4	実施例 1	実施例 2	実施例 3	Types	Working Example 1	Working Example 2	Working Example 3

GT (分) 16 35 40 5

CT (分) 45 75 120 12

PET (°C) 120 83 60 155

クラックの有無  
無し

白化の有無  
無し

[0031]

[Table 4]

Table 4

実施例 16	実施例 13	実施例 14	実施例 15	Working Example 13		Working Example 14		Working Example 15		Working Example 16	
	実施例 4	実施例 1	実施例 2	実施例 3	Types	Working Example 1	Working Example 2	Working Example 3	Working Example 4 of composition	Working Example 5	Working Example 6
GT (分) 3	40	17	120	GT (分)	40	17	120	3			
CT (分) 8	85	30	300	CT (分)	85	30	300	8			
PET (°C) 162	120	100	60	PET (°C)	120	100	60	162			
クラックの有無 無し	無し	無し	無し	Presence or absence none of crack	none	none	none	none			
白化の有無 無し	無し	無し	無し	Presence or absence none of whitening	none	none	none	no			

[0032] Table 2 and 3, 4, as for coloration curing age at composition of this invention, the shelf life is very good from result in, at same time also curing characteristic is superior, gives cured molding which does not have crack and the whitening phenomenon which originate in nonuniform mixture of resin and

[0033]

【発明の効果】本発明の着色硬化剤組成物を用いることにより  
不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂等への硬化剤の分散状態が目視で容易に確認できる。これにより室温及び加熱硬化においてしばしば問題となる樹脂と硬化剤の不均一分散に起因する硬化成形物のクラックや白化現象を生じせしめ  
ることがなく、優れた硬化成形物を得ることができる。

curing agent.

[0033]

[Effects of the Invention] Dispersed state of curing agent to unsaturated polyester resin or vinyl ester resin etc being visual by using coloration curing agent composition of this invention, you can verify easily. Because of this there is not a crack of cured molding which originates in the nonuniform dispersion of resin and curing agent which often become problem in the room temperature and thermosetting, and times when whitening phenomenon is caused it can acquire cured molding which is superior.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-43618

(43)公開日 平成11年(1999)2月16日

(51)Int.Cl.\*

C 0 9 B 35/023  
C 0 8 F 4/32  
299/04  
C 0 8 L 67/06

識別記号

F I

C 0 9 B 35/023  
C 0 8 F 4/32  
299/04  
C 0 8 L 67/06

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全6頁)

(21)出願番号

特願平9-213934

(22)出願日

平成9年(1997)7月25日

(71)出願人 000123550

化粧アクリ株式会社

東京都千代田区麹町2丁目14番2号

(72)発明者 石渡 秋夫

山口県小野田市港町7-6

(74)代理人 弁理士 佐伯 憲生

(54)【発明の名称】 硬化剤組成物

(57)【要約】

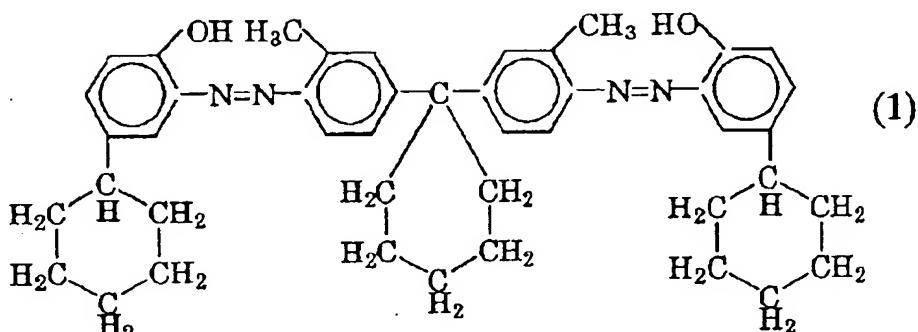
【課題】不飽和ポリエスチル樹脂やビニルエスチル樹脂等の硬化成形の際、硬化剤の樹脂への分散状態を容易に確認でき、かつ経時的に安定な着色硬化剤組成物を開発すること。

【解決手段】有機過酸化物と特定の染料を含有する着色硬化剤組成物を調製し、これを使用することにより樹脂への硬化剤組成物の分散状態が容易に目視で判別出来る。この着色硬化剤組成物は貯蔵安定性が優れており、樹脂への硬化剤の分散状態が目視で容易に判別できるため優れた硬化成形物を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有機過酸化物と下記式(1)で示される染料を含有することを特徴とする着色硬化剤組成物。

【化1】



【請求項2】染料の含有量が0.1~10重量%である請求項1に記載の着色硬化剤組成物。

【請求項3】請求項1または請求項2記載の着色硬化剤組成物を用いることを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂の硬化方法。

【請求項4】請求項3記載の硬化方法で得られる不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂の硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化剤組成物に関する。更に詳しくは、不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂等の硬化性樹脂の硬化に使用される特定の成分を含有する着色硬化剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】硬化性樹脂、とりわけ不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂は、安価で且つ数々の優れた特性を有しているため、自動車部品、電気部品、住設機器、住設資材浄化槽等の成形物を製造するのに広く使用されている。

【0003】不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂は、通常粘稠な液体でそのままで成形加工ができず、有機過酸化物を硬化剤として使用し硬化させることにより実用上充分な硬度他の物理的特性が得られる。

【0004】有機過酸化物は、一般に液状、粉状またはペースト状の形状をしており、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂を硬化させるための硬化剤として多用されている。

【0005】不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂等の硬化性樹脂の硬化プロセスは、通常硬化温度により2種類に大別される。硬化剤も、通常それに使用されている有機過酸化物の種類によって、室温硬化型硬化剤と加熱硬化型硬化剤に大別される。

【0006】室温で硬化成形しようとする場合は室温硬化型硬化剤が使用され、温度コントロールはせず、硬化速度の調節は、通常硬化促進剤として添加されるナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルトやジメチルアニリン等の添加量を加減することにより行われる。加熱して硬

化成形しようとする場合は加熱硬化型硬化剤が使用され、モールド中に注入された不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂と加熱硬化型硬化剤を混合し電熱炉で加熱処理することにより成形される。

## 【0007】

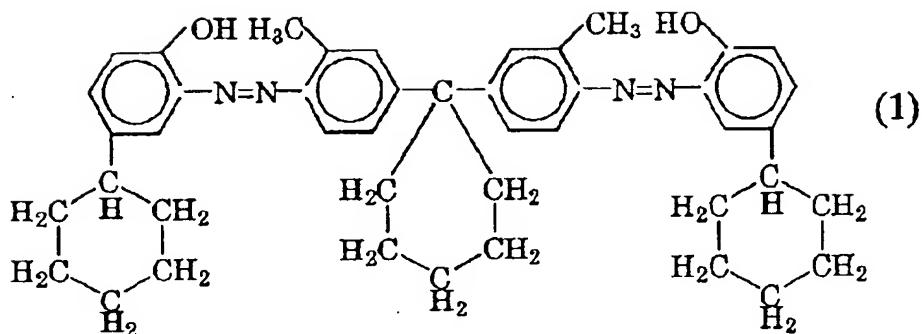
【発明が解決しようとする課題】不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂を硬化剤と混合する場合、それらが無色~淡黄色透明液体であるため均一に混合されたかどうかの確認が困難であった。樹脂と硬化剤を均一に混合しないまま硬化が始まると、硬化ムラが発生し、クラックや白化現象のような外観不良の原因となる。これらの樹脂と硬化剤が均一に混合したかどうかの確認を容易に行える方法として、例えば特公昭32-3387記載の方法がある。即ち、硬化剤に着色剤を添加して硬化剤に色を着け、樹脂と硬化剤が均一に混合したかどうかを目視で確認する提案である。この方法において、樹脂にこの着色剤を添加した硬化剤組成物を添加した場合の着色力は十分であるか、着色剤として無機顔料を使用しているのでこの硬化剤組成物は貯蔵安定性が悪く、特に夏期高温時において活性酸素量が著しく低下し、硬化能力の低下が生じるという欠点があった。また、特公昭47-1112で油溶性染料の添加による硬化剤の着色が提案されている。この場合、夏期における硬化能力の低下や染料の退色等の問題点は改良されているが、該公報に記載の油溶性染料はいずれも着色力が弱く、樹脂を着色させるには不十分であるため、目視による均一混合の確認は十分にその目的を達しない。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂等の硬化性樹脂の硬化に供される硬化剤の着色剤に専念して研究した結果、下記式(1)で示される染料を用いて硬化剤を着色することにより、硬化剤が樹脂へ均一に分散したかどうかが容易に確認でき、且つ貯蔵安定性の優れた着色硬化剤組成物が得られることを見出しこれを本発明に至った。

## 【0009】

## 【化2】



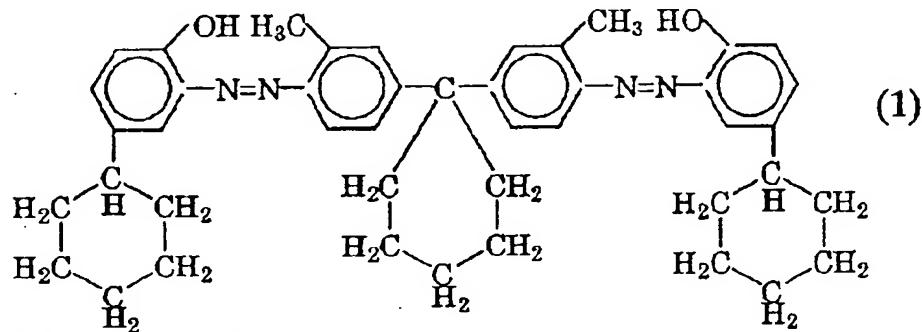
【0010】即ち本発明は

(1) 有機過酸化物と下記式(1)で示される染料を含  
有することを特徴とする着色硬化剤組成物

\*【0011】

【化3】

\*



(2) 染料の含有量が0.1～10重量%である(1)に記載の着色硬化剤組成物

(3) (1)または(2)記載の着色硬化剤組成物を用いることを特徴とする不飽和ポリエスチル樹脂またはビニルエスチル樹脂の硬化方法

(4) (3)記載の硬化方法で得られる不飽和ポリエスチル樹脂またはビニルエスチル樹脂の硬化物に関する。

## 【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明で使用される式(1)で示される染料は、主にインク用染料として工業的に市販されているものでカラーアイデックスコンスティチューションナンバー21230として知られているものである。この染料を硬化剤に加える場合、粉末のままで使用できるが、例えばキシレン、トルエン等の芳香族溶剤類等の溶剤に溶解希釈した溶液として使用することも可能である。

【0013】本発明の着色硬化剤組成物に使用可能な有機過酸化物としては、室温硬化型硬化剤の具体例としてメチルエチルケトンバーオキサイド、メチルイソブチルケトンバーオキサイド、シクロヘキサンバーオキサイド、アセチルアセトンバーオキサイドなどのケトンバーオキサイド類の他、クメンハイドロバーオキサイド等が挙げられ、加熱硬化型硬化剤の具体例としてはクメンハイドロバーオキサイド、t-ブチルハイドロバーオキサイドなどのハイドロバーオキサイド類やベンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、ビス-3.

3、5-トリメチルヘキサノイルバーオキサイドなどのジアシルバーオキサイド類、t-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエートやt-ブチルバーオキシベンゾエートなどのアルキルバーエスチル類、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネートやt-ブチルバーオキシイソプロビルカーボネートなどのバーカーボネート類の他、1,1-ジ-t-ブチルバーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンや1,1-ジ-t-ブチルバーオキシシクロヘキサンなどのバーオキシケタール類が挙げられる。これらの有機過酸化物は、本発明の着色硬化剤組成物中に1種または2種以上混合して使用することができる。本発明の着色硬化剤組成物は、有機過酸化物90～99.1重量%、染料0.1～10重量%をそれぞれ含有する。

【0014】本発明の着色硬化剤組成物には、必要に応じてジメチルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸エスチル類やジオクチルアジベート、ジイソデシルアジベート等のアジビン酸エスチル類、キシレン、トルエン等の芳香族溶剤類等を組成物の安定性や硬化性能を損なわない限り、任意の割合で配合できる。通常溶剤の使用量は、硬化剤100重量部に対し1～900重量部の範囲である。

【0015】また本発明の硬化剤組成物には、その貯蔵安定性や硬化性能を損なわない限り、無水硅酸の微粉末、タルク、炭酸カルシウム等の無機充填剤が使用可能であり、これら無機充填剤は脂肪酸、シラン系カップリング剤等で表面処理されたものであっても良い。通常こ

これら無機充填剤の使用量は、硬化剤100重量部に対し1~100重量部の範囲である。これら無機充填剤は、本発明の硬化剤組成物に1種または2種以上を添加混和して使用することができ、これらを本発明の着色硬化剤組成物に配合することにより、粘稠液体やペースト状の組成物を提供できる。

【0016】本発明の着色硬化剤組成物は、前記した各成分を混合することにより製造される。即ち、有機過酸化物に染料を添加し攪拌すれば良いが、無機充填剤を使用し、粘稠液体やペーストの形状で製造する場合にはディゾルバー等の高速分散機やプラネタリミキサー等の混練り機の使用が好ましい。通常は、各成分を混合し0~40°Cの範囲で5~60分攪拌することにより行なわれる。パンパリーミキサー等の密閉式混合機は安全性の面から好ましくない。

【0017】本発明の着色硬化剤組成物は、種々の硬化性樹脂の硬化に使用可能であるが、好ましい硬化性樹脂は不飽和ポリエステル樹脂及びビニル樹脂である。このうち不飽和ポリエステル樹脂は、不飽和二塩基酸を1成分として使用し、必要により飽和二塩基酸を併用してケリコール類と加熱脱水縮合させて得られた反応物をスチレン等のビニル系单量体で希釈したものである。

【0018】またビニルエステル樹脂は、ポリエボキシドと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和一塩基酸の当量反応物をスチレン等のビニル系单量体で希釈したものである。

【0019】硬化される樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂の混合物であっても良い。

【0020】次に本発明の着色硬化剤組成物を用いて不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂を硬化させる方法を説明する。

【0021】まず室温硬化方法につき述べる。この場合、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂100重量部に本発明の着色硬化剤組成物0.5~3重量部を添加し、均一な着色混合物が得られるまでかき混ぜる。これに必要に応じ通常の樹脂硬化の際使用される充填剤、例えばガラス纖維等を入れることも可能である。ガラス纖維を使用する場合の通常の使用量は、樹脂100重量部に対し1~100重量部である。また、樹脂の硬化に通常使用されるその他の充填剤も通常の方法、使用量で使用できる。こうして得られた混合物を型枠に流し込むか、または吹き付ける等の方法により成形し、室温硬化型の有機過酸化物を含有する硬化剤では外気温にもよるが30分~3時間程度静置する。樹脂の硬度が発現されているのを確認し、型枠から取り出し、成形品をさらに一昼夜程度放置し最終製品を得る。

【0022】この硬化方法においては、本発明の着色硬化剤組成物に加えて硬化促進剤も使用可能である。使用しうる硬化促進剤の具体例としては、ナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルト等で代表される金属石けん類やジメチルアニリン等の第3級アミン類が挙げられる。その添加量は、通常樹脂100重量部に対し6%コバルト金属含有に換算して0.05重量部~2重量部の範囲である。

【0023】次に加熱硬化方法について述べる。この場合、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂100重量部に本発明の着色硬化剤組成物0.5~3重量部及び必要に応じて使用される充填剤を添加、0~40°Cで混合し、この混合物を成形用型に流し込み60°C~150°Cに加熱し、樹脂を完全硬化させる。成形温度が60°C未満の場合には硬化に長時間を要するため生産性が悪化し、成形温度が150°Cを越えると成形物に焼けやふくれ等の外観不良をきたす場合がある。このような加熱硬化方法において室温硬化の場合と同様、硬化促進剤を併用することもできる。また、必要に応じ硬化禁止剤を使用して、硬化速度の調節を行うことも可能である。使用しうる硬化促進剤の具体例としては、ナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルト等で代表される金属石けん類やジメチルアニリン等の3級アミン類が挙げられる。その添加量は通常、樹脂100重量部に対し6%コバルト金属含有に換算して0.05重量部~2重量部の範囲である。また使用しうる硬化禁止剤の具体例としては、ハイドロキノン、1,4-ベンゾキノン、4-*t*-ブチルカテコール等が挙げられ、その使用量は、樹脂100重量部に対し0.05~2重量部の範囲である。

#### 【0024】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例によって限定されるものではない。

#### 【0025】実施例1~4

表1記載の割合で各成分（表において数値は重量部を示す）を均一になるまでリボンミキサーを用いて20°C、30分間混合し、本発明の着色硬化剤組成物を得た。ただし実施例2はプラネタリーミキサーを用いて前記同様混合しペースト状組成物を得た。ここでメチルエチルケトンバーオキサイド（以下MEKPOと略す。このものの活性酸素量10.25%）、シクロヘキサンバーオキサイド（以下CYHPOと略す。このものの活性酸素量8.25%）、アセチルアセトンバーオキサイド（以下AAPOと略す。このものの活性酸素量4.00%）及びクメンハイドロバーオキサイド（以下CHPOと略す。このものの活性酸素量8.40%）はそれぞれ化薬アクゾ（株）製カヤメックA、シクロノックス、トリゴノックス40及びカヤクメンHを使用した。ここで活性酸素量とは、次の式で定義される値をいう。

$$\text{活性酸素量（%）} = 1 \times (\text{過酸化結合の数} \times 16) \div \text{分子量} \times \text{純度（%）}$$

表1で、O-129は式（1）で示される化合物であり、オリエント化学（株）の製品の商品名オイルエロー129である。無機充填剤として使用したアエロジル2

00は日本アエロジル(株)の無水硅酸、DOPはジオクチルフタレートの略で、市販の可塑剤である。またO-129溶液は、オイルエロー129をキシレンに10

重量%溶解させた染料溶液である。

【0026】

【表1】

表 1

○組成及び組成比

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
MEKPO	99.5			
CYHPO		85		
AAPPO			70	
CHPO				85
O-129	0.5	2		
O-129溶液			10	15
アエロジル200		13		
DOP			20	

○得られた着色硬化剤組成物の性状

形 状	液 状	ペースト状	液 状	液 状
活性酸素量(%)	10.20	6.97	2.80	7.14

【0027】実施例5~8

実施例1~4で得られた本発明の着色硬化剤組成物の貯蔵安定性の試験結果を表2に載せた。試験方法を次に記す。即ち、得られた各組成物100gをポリエチレン製容器に秤取り、50°C恒温水槽及び20°C恒温槽にそれぞれ7日間及び1年間保管し、純度の保持率、外観異常

(退色・ふくれ・にごり・不溶解分の有無)を測定した。所定期間経過後も退色、にごりおよび不溶解分(沈殿物)が無く、この大きさの容器でふくれが5cc以下が好ましい。

【0028】

【表2】

表 2

○50°C/7日後の着色硬化剤組成物の状態

組成物の種類	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
活性酸素量				
の保持率(%)	98.7	99.0	98.5	99.1
外観異常の有無				
退色	無し	無し	無し	無し
ふくれ(cc)	0	0	0	0
にごり	無し	無し	無し	無し
不溶解分	無し	無し	無し	無し

○20°C/1年の着色硬化剤組成物の状態

外観異常の有無	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
活性酸素量				
の保持率(%)	98.0	98.5	97.0	98.4
外観異常の有無				
退色	無し	無し	無し	無し
ふくれ(cc)	3	2	1	0
にごり	無し	無し	無し	無し
不溶解分	無し	無し	無し	無し

【0029】実施例9~16

実施例1~4で得られた本発明の着色硬化剤組成物を用いて不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂を硬化させた。即ち、まず樹脂100重量部に市販の6%ナフテン酸コバルトを0.5重量部添加し、次いで実施例1~4で得られた本発明の着色硬化剤組成物を1重量部添加し、樹脂に均一に分散されるまで混合した。硬化温度は20°C、80°Cとした。硬化特性はJIS-K

-6901に準拠してゲル化時間(以下GTと略す)、硬化時間(以下CTと略す)、最高発熱温度(以下PETと略す)を測定した。不飽和ポリエステル樹脂としてはイソ系樹脂を使用した。硬化促進剤の6%ナフテン酸コバルトは、和光純薬工業(株)製試薬一級を使用した。また、ショップドストラント#450、8プライ、ガラス含有量50%で積層板を作成し、目視により、硬化1日後の成形物のクラック及び白化現象の有無を確認

した。実施例9～12は不飽和ポリエステル樹脂を、実施例13～16はビニルエステル樹脂をそれぞれ使用し、実施例9～11及び実施例13～15は、樹脂と硬化剤等の混合を20℃で1分間行なった直後からの時間を測定しGT及びCTを得た。硬化温度は20℃を保持した。実施例12及び実施例16では、樹脂と硬化剤等の混合を20℃で1分間行ない、これを型に流し込み、

80℃に保ったオイルバスに入れた直後からの時間を測定しGT及びCTを得た。なお樹脂と着色硬化剤組成物の混合状態を目視で確認し、完全に均一になった状態で次の硬化試験を行った。

【0030】

【表3】

組成物の種類	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
GT(分)	16	35	40	5
CT(分)	45	75	120	12
PET(℃)	120	83	60	155
クラックの有無	無し	無し	無し	無し
白化の有無	無し	無し	無し	無し

【0031】

【表4】

組成物の種類	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
GT(分)	40	17	120	3
CT(分)	85	30	300	8
PET(℃)	120	100	60	162
クラックの有無	無し	無し	無し	無し
白化の有無	無し	無し	無し	無し

【0032】表2、3、4、における結果から本発明の着色硬化剤組成物は、非常に貯蔵安定性が良く、かつ硬化特性も優れており、樹脂と硬化剤の不均一混合に起因するクラックや白化現象のない硬化成形物を与える。

【0033】

【発明の効果】本発明の着色硬化剤組成物を用いること

により、不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂等への硬化剤の分散状態が目視で容易に確認できる。これにより室温及び加熱硬化においてしばしば問題となる樹脂と硬化剤の不均一分散に起因する硬化成形物のクラックや白化現象を生じせしめることなく、優れた硬化成形物を得ることができる。